

Ref. 1

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN 先行技術

(11)Publication number : 07-216353

(43)Date of publication of application : 15.08.1995

(51)Int.Cl.

C09K 11/08

C09K 11/56

(21)Application number : 03-056042

(71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS CORP

(22)Date of filing : 27.02.1991

(72)Inventor : NISHIHARA AKIRA
MIYAKE MASAMI
HAYASHI TOSHIHARU

(54) PRODUCTION OF ELECTROLUMINESCENT-STIMULABLE PHOSPHOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce an electroluminescent-stimulable phosphor powder excellent in luminous efficiency, luminance, etc., by mixing zinc chloride with a copper-activated zinc sulfide and an alkali (alkaline earth) metal chloride and firing the resulting mixture under specified conditions.

CONSTITUTION: Zinc chloride (A) is mixed with copper-activated zinc sulfide (B) and an alkali metal chloride (e.g. NaCl) or/and an alkaline earth metal chloride (C) (e.g. MgCl₂). The amount of component A added is suitably 1-20wt.% based on component B, and the amount of component C added is suitably 0.1-2.5wt.% based on component B. The resulting mixture is fired at 750-1020 ° C in an atmosphere of hydrogen sulfide to obtain an electroluminescent-stimulable phosphor powder. This powder is a ZnS:Cu, Cl phosphor powder comprising β -ZnS with a particle diameter as large as 25-50 μ m and having excellent luminous efficiency and luminance because of the capability of easily adding chlorine in a high concentration to the copper-activated zinc sulfide.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-216353

(43) 公開日 平成7年(1995)8月15日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/08		B 9159-4H		
11/56	C P C			

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平3-56042	(71) 出願人	000006264 三菱マテリアル株式会社 100 東京都千代田区大手町1丁目5番1号
(22) 出願日	平成3年(1991)2月27日	(72) 発明者	西原 明 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内
		(72) 発明者	三宅 政美 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内
		(72) 発明者	林 年治 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内
		(74) 代理人	弁理士 広瀬 章一 (外1名)

(54) 【発明の名称】 電場発光蛍光体の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 塩化亜鉛、付活剤として銅を含有する硫化亜鉛とアルカリ金属塩化物および／またはアルカリ土類金属塩化物との混合物を、硫化水素雰囲気下に750～1020℃の温度で焼成することからなる電場発光蛍光体粉末の製造方法。

【効果】 銅含有硫化亜鉛に高濃度の塩素を含有させることが容易にできるので、発光効率および輝度に優れ、粒径が25～50μmと大きく交流EL素子に適したβ-ZnSからなるZnS:Cu,Cl蛍光体粉末を得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 塩化亜鉛、付活剤として銅を含有する硫化亜鉛とアルカリ金属塩化物および／またはアルカリ土類金属塩化物との混合物を、硫化水素雰囲気下に750～1020℃の温度で焼成することからなる電場発光蛍光体粉末の製造方法。

【請求項2】 塩化亜鉛の添加量が、硫化亜鉛に対して1.0～20.0重量％である請求項1の電場発光蛍光体粉末の製造方法。

【請求項3】 アルカリ金属塩化物および／またはアルカリ土類金属塩化物との混合物の添加量が、硫化亜鉛に対して0.1～2.5重量％である請求項1または2の電場発光蛍光体粉末の製造方法。

【0001】

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】 本発明は、発光中心として銅と塩素とを含有する硫化亜鉛蛍光体粉末の製造方法、より特定すれば、交流エレクトロルミネッセンス(EL)素子に適したZnS:Cu,Cl系蛍光体粉末の製造方法に関する。

【0002】

【従来技術とその問題点】 ZnS:Cu,Cl系蛍光体粉末の製造方法としては、フラックス法および気相法の二つの方法が知られている。

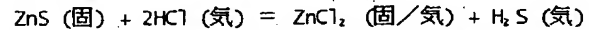
【0003】 前者のフラックス法では、ZnS生粉末と酢酸銅等の銅含有化合物、および、NaCl、KCl等のアルカリ金属塩化物、BaCl₂、CaCl₂、SrCl₂等のアルカリ土類金属塩化物または塩化アンモニウム等を塩素源を兼ねた融剤として混和し、不活性ガスまたは硫化性ガス雰囲気中、1000～1200℃の高温で上記融剤を熔融することによって、発光中心であるCuとClとをそれぞれZnSのZn位とS位とに置換導入し、同時にZnS粒を焼結して蛍光体に必要な25～50μmに粒成長させる。

【0004】 しかしながら、この方法では、塩化物を融剤として比較的多く使用するため、CuとClの導入とともにLi、Na、KあるいはMg、Ba、Ca等の陽イオンが過剰に導入される。このため、蛍光体の輝度消光が生じやすい。また、ZnSの相転移点が1020℃であることから、上記高温処理の際、高温安定型のα-ZnS(六方晶系)が副成するが、α-ZnSは発光性に劣るため、得られる蛍光体粉末の発光効率および輝度が低下する。α-ZnSを発光性の良い低温安定型β-ZnS(立方晶系)に相転移させる試みもあるが(たとえば、特開昭61-296085号)、加圧処理や加熱加圧処理のような特殊な工程が必要となる。処理温度を低下させた場合には蛍光体に必要な大きさの粒径を得ることができない。

【0005】 一方、後者の気相法(特願平1-221569号)では、CuCl₂あるいは酢酸銅等の銅含有化合物を添加したZnS粉末を120℃以下の温度でHClとH₂Sとの混合ガスの雰囲気下におき、750～1020℃の低温で焼成することによってZnS粒を成長させて蛍光体粉末を得る。この方法

では、上記したような融剤を使用せず処理温度が低いいため、フラックス法に伴う問題点は解消される。すなわち、発光効率および輝度の高いβ-ZnSからなる蛍光体粉末を25～50μmの粒径で得ることができる。

【0006】 上記の特願平1-221569号に記載の方法は、次の式で表される化学平衡系の温度依存性を利用したものである：



まず、平衡が右に偏る120℃以下で固体ZnS粉末とHClガスを反応させてZnS粒子表面にZnCl₂を生成させ、次に平衡が左に移行する750～1020℃でZnCl₂とH₂Sとの反応によりZnSを生成させるとともにZnSを固相焼結させて、ZnS粒の成長とClの導入をはかっている。

【0007】 しかし、この気相法には、十分な量のClの導入ができないという問題がある。すなわち、発光効率および輝度を最大にするためにはCl導入量と等モル程度のClを導入することが必要であるとされているが、気相法では、Cl導入量を増加するためにHClガスの分圧を高めてもZnS固相中へのClの固溶量はほとんど変わらないため、輝度の向上には限界がある。

【0008】

【発明の解決しようとする課題】 すなわち、本発明は、KCl、NaCl、CaCl₂、BaCl₂、NH₄Cl等の使用を極力排除し、不純物混入の少ない結晶性の良い蛍光体粉末を作り出し、比較的低温で粒径が大きく、Cl導入量の多いβ-ZnSからなるZnS:Cu,Cl蛍光体粉末の製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【問題解決の知見および手段】 本発明者らは、気相法における上記問題を解決する手段について検討した結果、気相成長法において、塩化亜鉛と微量のアルカリ金属塩化物またはアルカリ土類金属塩化物を存在させることにより、比較的低温で、Cl導入量が多く、発光性の優れたβ-ZnS粉末が得られることを見いだした。すなわち、この方法によれば、ZnCl₂を付着したZnS粉末をH₂Sガス雰囲気下に、ZnCl₂の沸点である732℃以上に加熱することによって、ZnCl₂をガス化させ、ZnS表面においてZnCl₂ガスとH₂Sガスとの化学的気相反応によりZnSを結晶核として粒成長させる。この化学的気相反応法(CVD法)によって粒成長をはかる際に、アルカリ(土類)金属塩化物またはその混合物を微量に存在させた場合、比較的低温(750～1020℃)で、CuおよびClの導入が容易に進行し、また、粒径が大きくCl導入量の多いβ-ZnS蛍光体となる。Clの導入量が改善される理由としては、ZnS粉末の固相焼結の際に、ZnS表面上に上記塩化物による液相塩化物が存在することにより、Clが液相から固相界面を経て導入されるため、ZnS気相成長とともに、十分な量のClの固溶が達成されるものと考えられる。

【0010】

【発明の構成】 本発明は、塩化亜鉛、付活剤として銅を

含有する硫化亜鉛とアルカリ金属塩化物および／またはアルカリ土類金属塩化物との混合物を、硫化水素雰囲気下に750～1020℃の温度で焼成することからなる電場発光蛍光体粉末の製造方法を提供する。

【0011】本発明の出発物質である硫化亜鉛粉末は、高純度のものであれば良い。最終的に得られる蛍光粉末の発光効率および輝度を高めるためには、特に鉄族系不純物である鉄、コバルト、ニッケル等を極力除去したものをを用いることが好ましい。このような硫化亜鉛は、たとえば、精製した硫酸亜鉛水溶液に硫化水素ガスを過剰に吹き込むか、硫化アンモニウム液を滴下する方法によって生成される。また、市販の高純度硫化亜鉛粉末を使用しても良い。

【0012】蛍光体の発光中心を形成する銅の添加は、典型的には、塩化銅、硫酸銅または硝酸銅水溶液を、硫化亜鉛分散液に滴下することによって行なわれる。あらかじめ、銅を溶解した硫酸亜鉛水溶液に硫化水素を吹き込むか、または硫化アンモニウムを滴下する方法によって銅含有硫化亜鉛を調製してもよい。銅の添加量は、一般的に発光が高いと示唆されている量であり、硫化亜鉛に対して0.1～0.2モル%が好ましい。これより多くても少なくとも輝度は低下する。

【0013】本発明で使用するアルカリ金属塩化物としては、NaCl、KCl、LiClが代表的であり、アルカリ土類金属塩化物の例としては、MgCl₂、CaCl₂、SrCl₂が挙げられる。これらの化合物は一種類または混合物を、銅含有硫化亜鉛粉末に、好ましくは、0.1～2.5重量%の割合で混合する。0.1重量%未満であるとClの導入拡散が十分に行なわれないため蛍光体の輝度を高める効果が不十分であり、2.5重量%を超えても効果に改善は見られない。また、本発明で使用するアルカリ（土類）金属の量はフラックス法で使用する量と比較して極めて少量であるが、多用した場合には、フラックス法と同様の問題が生じる。アルカリ（土類）金属塩化物の添加は、塩化物の水溶液に銅含有硫化亜鉛粉末を分散させた後、乾燥させるか、塩化物を亜鉛粉末と十分に乾式混合することにより行なわれる。

【0014】アルカリ（土類）金属塩化物を添加した後、銅含有硫化亜鉛との混合物を乾燥し硫化水素と塩化水素との混合雰囲気下に750～1020℃で焼成を行なう。好ましくは、硫化亜鉛の沸点である732℃よりも低い温度で熔融する塩化物を使用する。このような塩化物としては、LiClやMgCl₂またはこれらの混合物がある。

【0015】焼成に先立ついずれかの工程で、塩化亜鉛を添加する。好ましくは、アルカリ（土類）金属と塩化亜鉛の水溶液に銅含有硫化亜鉛粉末を分散させた後で乾燥するか、あるいは、塩化亜鉛、アルカリ（土類）金属を銅含有硫化亜鉛粉末とともに十分に乾式混合することにより行なわれる。塩化亜鉛の添加量は、好ましくは、硫化亜鉛に対して、1.0～20.0重量%の範囲とする。塩

化亜鉛の添加量が1.0重量%未満では、ZnSの粒成長が十分に行なわれず、また、20.0重量%を超えると硫化亜鉛の粒成長が過度に進行し、蛍光体の輝度が低下する。

【0016】焼成は、硫化水素雰囲気下に行なう。塩化亜鉛の沸点が732℃であり、これより高い温度で熱処理することにより塩化亜鉛は気化し、かつ硫化水素雰囲気であることから硫化亜鉛母材表面で硫化亜鉛が化学的気相成長する。一方、この温度範囲内で液相状態となり得る前記のアルカリ（土類）金属の融液を介して塩素の拡散導入が効果的に進む。焼成温度は750～1020℃の範囲内とする。焼成温度が1020℃よりも高いとα-ZnSが生成し輝度寿命が低下する。また、750℃未満では気相反応の粒成長が不十分であり、また、アルカリ（土類）金属が液相状態にない。好ましくは900℃で1時間程度焼成する。

【0017】

【発明の具体的開示】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

【0018】実施例1

20 硫化亜鉛粉末200gを2リットルの平底ビーカー中でイオン交換水(0.5μS/cm以下)1リットルに攪拌分散させ、これにあらかじめイオン交換水で溶解した濃度 3.0×10^{-2} mol/lの塩化銅水溶液100mlを加えて十分に攪拌混合し、静置した後上澄み液を除去し、この銅含有硫化亜鉛沈殿に塩化亜鉛2.0g、塩化マグネシウム2.0gを加えて十分に攪拌混合後、100℃で12時間乾燥した。次に、この粉末を石英製ボートに充填し、透明石英管に入れて硫化水素ガス中、800℃で1時間焼成した。

30 【0019】得られた蛍光体は、25%塩酸を用いて80℃で30分間攪拌洗浄した後、イオン交換水で6回傾斜洗浄した。次に5%シアン化ナトリウム水溶液を用いて30分間攪拌洗浄した後、イオン交換水で6回傾斜洗浄し、濾過、乾燥した。最後に篩別工程を経て10μm以上50μm以下とし、平均粒径27μmの蛍光体を得た。

【0020】蛍光体の輝度は蛍光体1.0gとヒマシ油0.5gとを混合し、透明ガラス電極に挟んで厚さ150μmの素子を作製し、500V 400Hzの交流を印加した結果、初期輝度192cd/m²を得た。また、この蛍光体のCuとClの含有量は、分析の結果、それぞれ、780ppm、432ppmであった。

40 【0021】実施例2

実施例1における蛍光体の製造方法において塩化亜鉛の使用量を40g、塩化リチウム0.2g、焼成温度を1000℃とし、実施例1と同様にして蛍光体を作製した。得られた蛍光体の平均粒径は35μm、初期輝度は187cd/m²であった。また、この蛍光体のCuとCl含有量は、分析の結果、それぞれ、775ppm、428ppmであった。

【0022】実施例3

50 実施例1における蛍光体の製造方法において塩化亜鉛の使用量を20g、塩化マグネシウム2.0g、塩化リチウム2.0g、焼成温度を900℃とし、実施例1と同様にして蛍光体

を作製した。得られた蛍光体の平均粒径は $30\mu\text{m}$ 、初期輝度は $198\text{cd}/\text{m}^2$ であった。また、この蛍光体のCuとCl含有量は、分析の結果、それぞれ、783ppm、434ppmであった。

【0023】実施例4

実施例1における蛍光体の製造方法において、塩化カルシウム1.0g、塩化ストロンチウム1.0g、塩化マグネシウム2.0gとし、実施例1と同様にして蛍光体を作製した。得られた蛍光体の平均粒径は $31\mu\text{m}$ 、初期輝度は $188\text{cd}/\text{m}^2$ であった。また、この蛍光体のCuとCl含有量は、分析の結果、それぞれ、780ppm、430ppmであった。

【0024】比較例1

実施例3における蛍光体の製造方法において、塩化亜鉛の使用量を1.0gにして蛍光体を作製した結果、平均粒径が $19\mu\text{m}$ 、初期輝度が $120\text{cd}/\text{m}^2$ の蛍光体を得られた。また、この蛍光体のCuとCl含有量は、分析の結果、それぞれ、779ppm、432ppmであった。

【0025】比較例2

実施例3における蛍光体の製造方法において、塩化亜鉛の使用量を50gにして蛍光体を作製した結果、平均粒径が $39\mu\text{m}$ 、初期輝度が $142\text{cd}/\text{m}^2$ の蛍光体を得られた。また、この蛍光体のCuとCl含有量は、分析の結果、それぞれ、730ppm、426ppmであった。

【0026】比較例3

実施例3における蛍光体の製造方法において、アルカリ（土類）金属を用いないで蛍光体を作製した結果、平均粒径が $29\mu\text{m}$ 、初期輝度が $132\text{cd}/\text{m}^2$ の蛍光体を得られた。

また、この蛍光体のCuとCl含有量は、分析の結果、それぞれ、767ppm、342ppmであった。

【0027】比較例4

実施例3における蛍光体の製造方法において、塩化マグネシウム3.0g、塩化リチウム3.0gとし、蛍光体を作製した。得られた蛍光体の平均粒径は $34\mu\text{m}$ 、初期輝度は $141\text{cd}/\text{m}^2$ であった。また、この蛍光体のCuとCl含有量は、分析の結果、それぞれ、791ppm、439ppmであった。

【0028】比較例5

10 実施例3における蛍光体の製造方法において、焼成温度を 700°C にして蛍光体を作製した結果、平均粒径が $8\mu\text{m}$ 、初期輝度が $5\text{cd}/\text{m}^2$ の蛍光体を得られた。また、この蛍光体のCuとCl含有量は、分析の結果、それぞれ、795ppm、442ppmであった。

【0029】比較例6

20 実施例3における蛍光体の製造方法において、焼成温度を 1050°C にして蛍光体を作製した結果、平均粒径が $37\mu\text{m}$ 、初期輝度は $98\text{cd}/\text{m}^2$ の蛍光体を得られた。また、この蛍光体のCuとCl含有量は、分析の結果、それぞれ、768ppm、422ppmであった。

【0030】

【発明の効果】本発明によれば、銅含有硫化亜鉛に高濃度の塩素を含有させることが容易にできるので、発光効率および輝度に優れ、粒径が $25\sim 50\mu\text{m}$ と大きく、交流EL素子に適した $\beta\text{-ZnS}$ からなる $\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Cl}$ 蛍光体粉末を得ることができる。